

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102355957 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 30

(21) 申请号 201080012212. 1

(22) 申请日 2010. 02. 26

(30) 优先权数据
2009-064042 2009. 03. 17 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日
2011. 09. 16

(86) PCT申请的申请数据
PCT/JP2010/053076 2010. 02. 26

(87) PCT申请的公布数据
W02010/106890 JA 2010. 09. 23

(73) 专利权人 东洋铝株式会社
地址 日本大阪府

(72) 发明人 赖高潮 桥诘良树

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
代理人 李新红

(51) Int. Cl.
B05D 5/06 (2006. 01)
C09D 5/33 (2006. 01)
C09D 7/12 (2006. 01)

C09D 201/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2003-147226 A, 2003. 05. 21, 全文 .
DE 3444595 A1, 1986. 06. 12, 全文 .
JP 特开 2003-292825 A, 2003. 10. 15, 全文 .
CN 101384674 A, 2009. 03. 11, 全文 .

审查员 贾燕

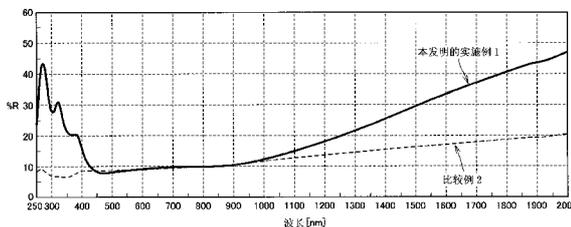
权利要求书1页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称

红外线反射方法

(57) 摘要

一种红外线反射方法, 所述方法包括以下步骤: 准备所要涂布的物体; 以及将含有红外线反射颜料的着色组合物涂敷至该物体以获得黑色涂布物, 所述红外线反射颜料具有包含以下各项的结构: 金属基材、覆盖金属基材的表面的金属氧化物干涉层、以及部分覆盖金属氧化物干涉层的表面的金属粒子。



1. 一种红外线反射方法,所述方法包括以下步骤:

准备要涂布的物体;以及

将含有红外线反射颜料的着色组合物涂敷至所述物体以获得黑色涂布物,其中所述红外线反射颜料具有包含以下各项的结构:金属基材,覆盖所述金属基材的表面的金属氧化物干涉层和部分地覆盖所述金属氧化物干涉层的表面的金属粒子,所述金属氧化物干涉层具有在 30-110nm 的范围内的光学厚度,所述金属粒子具有在 10-50nm 的范围内的平均粒子尺寸,所述金属基材是铝,并且所述金属氧化物干涉层由氧化硅形成。

2. 根据权利要求 1 所述的红外线反射方法,其中所述红外线反射颜料具有在金属中间层之下的所述金属氧化物干涉层,所述金属中间层具有部分被所述金属粒子覆盖的表面。

3. 根据权利要求 1 所述的红外线反射方法,其中所述红外线反射颜料呈现黑色。

4. 根据权利要求 1 所述的红外线反射方法,其中所述红外线反射颜料由颜色上互为补色的两种以上类型的颜料形成。

5. 根据权利要求 1 所述的红外线反射方法,其中当所述着色组合物含有 10 质量份的所述红外线反射颜料和 100 质量份的树脂粘合剂,并且将所述着色组合物涂敷至所述物体以具有 50 μm 的厚度而提供黑色涂布物时,所述黑色涂布物具有用色差计测得的等于或小于 20 的明度值 (L^* 值) 和等于或小于 5 的色饱和度值 (C^* 值),并且所述黑色涂布物的对波长为 1600nm 的红外线的反射率相对于对波长为 600nm 的可见光线的反射率之比等于或大于 2.5。

6. 一种在根据权利要求 1 所述的红外线反射方法中使用的红外线反射颜料。

7. 一种通过根据权利要求 1 所述的方法获得的黑色涂布物。

红外线反射方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种红外线反射方法,所述方法用于将含有红外线反射颜料的着色组合物涂布至一个物体以获得具有反射红外线辐射的作用的黑色涂布物。

背景技术

[0002] 通常,使用隔热涂料来防止道路、石油或类似的储藏罐等的温度上升。此外,近年来,为防止全球变暖,已经在尝试提高涂料的反射太阳热的特性以防止建筑物、汽车等的内部温度上升并且从而节约空调所需的能量。为使得物体反射太阳热,有效的是将物体涂布成白色、银色或淡色的外观以有效地反射太阳热。

[0003] 然而,当建筑物、汽车以及类似的物体带有黑色或深色的外观时,需要吸收大量热的炭黑、氧化铁黑(iron black)或类似的颜料,并且因此难于获得足够的热反射特性。

[0004] 因此,对于替代炭黑、氧化铁黑等并且展现出出色的太阳热反射特性的黑色或深色颜料有着很强的需求。所研究的吸收可见光并且具有出色的红外线反射特性的颜料可以作为这种出色的热反射颜料。更具体地,已知的有氧化铬系复合氧化物颜料(日本专利公开 2000-072990(专利文献 1)、日本专利公开 2001-311049(专利文献 2))、偶氮甲碱系颜料(日本专利公开 2004-027241(专利文献 3)、日本专利公开 2004-174469(专利文献 4))、萘黑(perylene black)、偶氮染料(专利文献 4)以及在黑度上出色的锆铁氧化物钙钛矿(日本专利公开 2000-264639(专利文献 5))。此外,也提出了一种黑色复合氧化物钙钛矿,所述黑色复合氧化物钙钛矿含有 Fe、Co 和 Al 并且还含有选自 Li、Mg、Ca、Ti、Mn、Zn、Sn、Zr、Si 和 Cu 中的一种或多种金属元素(日本专利公开 2008-044805(专利文献 6))。

[0005] 然而,氧化铬系复合氧化物颜料含有有害元素 Cr,并且不能在要求无铬的用途中使用。偶氮甲碱系颜料、萘黑、偶氮染料等有机颜料在黑度和着色力上低劣并且在耐候性上也不足。因此,如专利文献 4 中所述的,需要复杂的涂敷/涂布步骤以获得黑色或深色。不含有铬的钙钛矿系颜料在着色力上也较差并且反射红外线辐射的能力也不足。

[0006] 另一方面,已知一种用于设计的颜料,所述颜料具有被氧化铝、氧化硅或类似干涉层涂布并且在其上进一步用金属粒子层涂布的铝或类似的金属颜料(国际公开 W02007/094253(专利文献 7))。然而,该文献仅描述了通过干涉作用显现颜色,而未建议提供具有反射红外线辐射功能的黑色颜料。

[0007] 引用列表

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献 1:日本专利公开 2000-072990

[0010] 专利文献 2:日本专利公开 2001-311049

[0011] 专利文献 3:日本专利公开 2004-027241

[0012] 专利文献 4:日本专利公开 2004-174469

[0013] 专利文献 5:日本专利公开 2000-264639

[0014] 专利文献 6:日本专利公开 2008-044805

[0015] 专利文献 7 :国际公布 W02007/094253

[0016] 发明概述

[0017] 技术问题

[0018] 为克服以上缺点完成本发明,本发明涉及一种红外线反射方法,所述方法使用着色组合物以同时显现黑色或深色的外观并反射红外线。

[0019] 问题的解决方案

[0020] 本发明的红外线反射方法包括以下步骤:制备所要涂布的物体;并且将含有红外线反射颜料的着色组合物涂敷至所述物体以获得黑色涂布物,所述红外线反射颜料具有包含以下各项的结构:金属基材,覆盖所述金属基材表面的金属氧化物干涉层,以及部分覆盖金属氧化物干涉层表面的金属粒子。

[0021] 优选地,红外线反射颜料具有光学厚度在 30-110nm 的范围内的金属氧化物干涉层,以及平均粒子尺寸在 10-50nm 的范围内的金属粒子,并且优选地,红外线反射颜料具有由铝形成的金属基材。

[0022] 此外,优选地,红外线反射颜料具有由氧化硅形成的金属氧化物干涉层,并且优选地,红外线反射颜料的金属氧化物干涉层在金属中间层下面,所述金属中间层具有部分用金属粒子覆盖的表面。

[0023] 此外,优选地,红外线反射颜料至少在金属粒子上具有最外覆盖层并且呈现为黑色。此外,可以由颜色上互为补色的两种以上类型的颜料形成红外线反射颜料。

[0024] 优选地,当着色组合物含有 10 质量份的红外线反射颜料和 100 质量份的树脂粘合剂,并将所述着色组合物涂敷至物体以具有 50 μm 厚度而提供黑色涂布物时,该黑色涂布物具有用色差计测得的等于或小于 20 的明度值(或 L^* 值)和等于或小于 5 的色饱和度值(或 C^* 值),并且对波长为 1600nm 的红外线的反射率相对于对波长为 600nm 的可见光线的反射率之比等于或大于 2.5。

[0025] 此外,本发明还涉及在以上红外线反射方法中使用的红外线反射颜料并且还涉及通过以上涂敷步骤获得的黑色涂布物。

[0026] 发明的有益效果

[0027] 因此,本发明的红外线反射方法可以既建立黑色或深色的外观又建立极为有效的红外线反射。

[0028] 附图简述

[0029] 图 1 是反射率相对光波长的曲线图。

[0030] 实施方案描述

[0031] 以下将更详细地描述本发明。

[0032] 红外线反射方法

[0033] 本发明的红外线反射方法包括以下步骤:制备所要涂布的物体;并将含有红外线反射颜料的着色组合物涂敷至所述物体以获得黑色涂布物。只要包括这些步骤,本发明的红外线反射方法就可以包括任意其它一个或多个步骤。

[0034] 如后面将要描述的,本发明的红外线反射方法,即,将含有红外线反射颜料的着色组合物涂布至物体,从而提供了一种成功地同时确立黑色或深色的外观和显著的红外线反射的黑色涂布物。以下,将说明每个步骤。

[0035] 制备所要涂布的物体的步骤

[0036] 本发明的红外线反射方法包括制备所要涂布的物体的步骤。该物体可以用任何方法制备。

[0037] 所述物体被寄希望于能呈现出黑色或深色的外观并且反射红外线辐射,并且经受本发明的红外线反射方法。所述物体可以是,例如,但不限于,建筑物、汽车、户外油罐、轮船、屋顶材料、铁路车辆等。此外,如同样从这些实例显而易见的,所述物体可以由任何材料形成,并且适合使用很宽范围的材料,如金属、混凝土、塑料、橡胶、木材、纸等。

[0038] 涂布着色组合物以获得黑色涂布物的步骤

[0039] 本发明的红外线反射方法包括将含有红外线反射颜料的着色组合物涂敷至所述物体以获得黑色涂布物的步骤。从本发明的上述物体显而易见的是,在本发明中黑色涂布物不限于具有呈现为黑色的颜色的物体,而且包括呈现深色的物体。换言之,黑色涂布物将是呈现黑色或深色外观并且还具有反射红外线辐射的功能的物体。因此可以说本发明的红外线反射方法通过这种黑色涂布物实施。因此本发明涉及一种红外线反射方法和这种黑色涂布物。

[0040] 这里不是特别限定地用包括喷涂/涂布、印刷及其它涂敷方法的多种方法将着色组合物涂敷至所述物体上。因此本发明的着色组合物可以是涂料组合物,或可以是油墨组合物。

[0041] 此外,当通过将含有红外线反射颜料的着色组合物涂敷至物体获得黑色涂布物时,可以随后将其上涂敷有着色组合物的物体干燥、烘烤、固定所述组合物,或者使其经历类似的、不同的步骤。

[0042] 本发明的黑色涂布物从而具有这样的构造:所要涂布的物体上涂敷有含有红外线反射颜料的着色组合物,并且优选将所述着色组合物涂敷在所述物体上,以获得在将着色组合物干燥(或固定)之后测量的大约 5-100 μm 的厚度。

[0043] 当该着色组合物含有 10 质量份的红外线反射颜料和 100 质量份的树脂粘合剂,并将其涂敷至上述物体以获得在将着色组合物干燥(或固定)之后测量的 50 μm 的厚度时,该黑色涂布物优选具有用色差计测得的等于或小于 20 的明度值(或 L^* 值)和等于或小于 5 的色饱和度值(或 C^* 值),并且对波长为 1600nm 的红外线的反射率相对于对波长为 600nm 的可见光线的反射率之比等于或大于 2.5。后面将更详细地描述这些特性。

[0044] 着色组合物

[0045] 本发明的着色组合物可以是油基的(或有机溶剂类型)、水性的、或粉状的如粉状涂料。换言之,本发明的着色组合物可以是含有红外线反射颜料的任何组合物。通常,合适的是,相对树脂粘合剂的质量含有 0.1-30% 的红外线反射颜料。如果以过分小的量混入红外线反射颜料,则不能获得呈现黑色或深色的涂膜(在下文中也包括印刷品),而如果以过分大的量混入红外线反射颜料,则它可能不利地影响树脂粘合剂的物理性质,如耐候性、耐腐蚀性、机械强度等。

[0046] 也可以使用本发明的着色组合物作为包含炭黑的传统组合物的替代物以充当调整固体涂膜、金属涂膜等的明度的试剂,并且从而提供相比传统组合物具有更高的热阻挡效果的涂膜。

[0047] 更具体地,本发明的着色组合物可以由以下成分构成:

[0048] 1) 树脂粘合剂:丙烯酸类树脂、醇酸树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚乙酸乙烯酯树脂、硝化纤维树脂、氟树脂等。

[0049] 2) 颜料等:本发明的红外线反射颜料可以与以下着色颜料、增量剂(extender)或染料一起使用:酞菁、喹吡啶酮、异吲哚啉酮(isoindolinone)、花、偶氮色淀和其它类似有机颜料,氧化铁、氧化钛、铝颜料、珍珠云母及其它类似无机颜料等。

[0050] 3) 添加剂:水、有机溶剂、表面活性剂、固化剂、紫外线吸收剂、静电移除剂、增稠剂等。这些添加剂可以以任何量混入,并且可以根据需要在传统已知的范围内选择。

[0051] 本发明的着色组合物提供一种涂膜,可以将所述涂膜设置在电涂或类似的下涂层和/或一个或多个中间涂层之上,并且可以位于面涂层之下。这样形成的带有底涂层和/或中间涂层的物体也将被称作“将着色组合物涂敷至所要涂布的物体”或类似情况。

[0052] 红外线反射颜料

[0053] 以上着色组合物中含有的本发明的红外线反射颜料的特征在于具有包含以下各项的结构:金属基材、覆盖金属基材表面的金属氧化物干涉层、以及部分覆盖金属氧化物干涉层表面的金属粒子。换言之,本发明的红外线反射方法,即,将含有具有这样一种结构的红外线反射颜料的着色组合物涂布至物体上,极为有效地同时确立黑色或深色的外观和红外线反射。此外,本发明的红外线反射颜料提供金属效果,并且因此提供视觉上有立体感的黑色涂膜,并且还在紫外线区域显著地反射并且因此,适合用于需要紫外遮挡效果的化妆品应用等。

[0054] 本发明涉及红外线反射方法和具有这样的出色特性的红外线反射颜料。本发明的红外线反射颜料具有将在下面更具体地描述的结构。

[0055] 金属基材

[0056] 本发明的红外线反射颜料可以具有金属基材作为其成分,所述金属基材例如包括:铝、银、铜、锌、钛、铁、镍,以及它们的合金。其中,铝或银是优选的,因外它具有高的反射红外线辐射的能力。归因于红外线反射,具有的基材为金属基材的颜料可以增加阻热效果,并且还可以获得显著的隐蔽效果。当使用金属氧化物作为基材时不能获得这样的效果。

[0057] 可以这样制造金属基材:通过雾化而以粉末的形式提供;通过用湿式球磨机(霍尔(Hall)法)、干式球磨机等研磨金属的薄板;等。此外,也可以通过以下方法获得:在膜或类似物上气相沉积金属薄层,之后将其剥离,并且其后对其进行研磨。

[0058] 金属基材适宜地具有大约 2-300 μm , 优选大约 5-100 μm 的平均粒子尺寸。小于 2 μm 的平均粒子尺寸可能提供不足的红外线反射率,而超过 300 μm 的平均粒子尺寸可能导致涂布物具有令人不满意的外观。平均粒子尺寸可以通过激光衍射获得。

[0059] 此外,金属基材适宜地是平均厚度为大约 0.01-5 μm , 优选大约 0.02-1 μm 的金属基材。平均厚度小于 0.01 μm 可能使得获得黑色或深色变得困难,并且平均厚度超过 5 μm 可能导致涂布物具有令人不满意的外观。可以通过观察横截面中的涂层并计算其平均值(100 个样品以上)而获得平均厚度。

[0060] 本发明的金属基材优选为薄片状并且,特别适宜地具有 5-1000, 优选 15-500 的平均粒子尺寸/平均厚度之比,并且优选具有平滑且圆润的表面。

[0061] 金属氧化物干涉层

[0062] 以上金属基材具有由本发明的金属氧化物干涉层覆盖的表面,所述金属氧化物干

涉层优选由以下各项的金属氧化物构成：Al、Si、Ti、Zr、Sn、Ca、Mg、Ce 等。在这些中，例如，Al、Si、Ti 的相当透明的金属氧化物是优选的，因为它们能有效地增强反射红外线辐射的能力上是出色的。其中，硅氧化物（氧化硅）是最优选的，因为它有助于提供密实的干涉层。这种金属氧化物干涉层是这样的层：从外部入射在该层上并且在金属基材的表面上被反射的光与从外部入射在该层上并且在所述层的表面上被反射的光彼此干涉而展示出颜色的干涉效应，并且还提供反射红外线辐射的功能。随后描述的金属氧化物干涉层和金属粒子将彼此相互作用以呈现黑色或深色。

[0063] 因此可以用任何方法进行用金属氧化物干涉层对金属基材表面的覆盖。例如，可以将金属醇盐水解以覆盖金属基材，即，溶胶-凝胶方法；可以将气化的金属化合物氧化并且在包含金属基材的流动床中沉淀，即，CVD；可以将金属基材分散在金属盐溶液中并且可以向其中加入中和剂以在金属基材上沉淀金属氧化物，即，湿法；等。

[0064] 此外，金属氧化物干涉层可以直接覆盖金属基材或者可以用置于它们之间的下方中间层覆盖所述金属基材。因此金属氧化物干涉层以置于其与金属基材之间的下方中间层覆盖金属基材的表面在本发明中也被称作“金属氧化物干涉层覆盖金属基材的表面”。

[0065] 优选的下方中间层是例如氧化铝、氧化钼、磷酸盐、其复合物等，并且可以预先将这些下方中间层沉积在金属基材上以使得能够稳定地设置金属氧化物干涉层。因而，引入这种下方中间层并不脱离本发明的范围。

[0066] 下方中间层使得上覆金属氧化物干涉层更均匀地沉淀。这使金属氧化物干涉层在厚度上均匀，并且使红外线反射颜料提供更好的黑色或深色外观和更好的反射红外线辐射的能力。此外，含有钼和 / 或磷的下方中间层耐腐蚀性良好并且从而也有效地防止了处理溶液和金属基材在设置金属氧化物干涉层的步骤中发生异常反应。

[0067] 可以用任意方法将含钼和 / 或磷的下方中间层引入在金属基材的表面上。然而，优选地，将金属基材和含有钼化合物和 / 或磷化合物的溶液搅拌或捏合为浆状或糊状形式以在金属基材的表面上形成含钼和 / 或磷的水合物膜并随后将该膜加热以提供例如氧化层。下方中间层可以用详细公开在例如日本专利公开 09-328629 和 63-054475 中的传统公知的方法设置。

[0068] 下方中间层可用例如由组成式 $Mo_xO_y \cdot mH_2O_2 \cdot nH_2O$ 表示的过氧化多钼酸盐、钼酸铵、磷钼酸等的钼化合物形成，其中 x 是 1 或 2，y 是 2-5 的整数，并且 m 和 n 各自是任意正数。过氧化多钼酸盐可以通过将粉状金属钼、氧化钼等溶解在过氧化氢的水溶液（浓度：5-40 质量%）中制备。将这些化合物溶解在甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、叔丁醇、正丁醇、异丁醇、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、丙二醇单丁基醚、二丙二醇单甲基醚、丙二醇单丙基醚、丙酮或类似的亲水性溶剂中以提供处理溶液。该处理溶液可以含有水。

[0069] 下方中间层可以例如使用正磷酸、亚磷酸、次磷酸、次膦酸、焦磷酸、多磷酸等的磷化合物形成。将这些化合物溶解在甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、叔丁醇、正丁醇、异丁醇、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、丙二醇单丁基醚、二丙二醇单甲基醚、丙二醇单丙基醚、丙酮或类似的亲水性溶剂中以提供处理溶液。该处理溶液可以含有水。

[0070] 相对于 100 质量份的金属基材，下方中间层适宜地含有 0.01-3.0 质量份，更适宜地 0.05-2.0 质量份的钼和 / 或磷。适宜地钼和 / 或磷的量随所要处理的金属基材的比表面积变化。优选的是对于具有大比表面积金属基材，钼和 / 或磷的量增加，而对于具有小

比表面积金属基材,钼和 / 或磷的量减少。钼和 / 或磷相对于 100 质量份的金属基材具有等于或大于 0.01 质量份的量使得金属氧化物干涉层在厚度上有令人满意的均匀性并且还在金属基材具有令人满意的化学稳定性的同时形成,然而钼和 / 或磷相对于 100 质量份的金属基材具有等于或小于 3.0 质量份的量避免了金属基材具有减少的金属光泽感或类似的色调,并且避免了金属基材凝聚,并且还保持了令人满意的耐湿性、粘附性、耐候性以及其它类似的物理涂膜性质。

[0071] 下方中间层优选具有落在 0.5-10nm 的范围内的厚度。具有等于或大于 0.5nm 的厚度的下方中间层使得金属氧化物干涉层在厚度上有令人满意的均匀性并且还在金属基材具有令人满意的化学稳定性的同时形成,而具有等于或小于 10nm 的厚度的下方中间层避免了金属基材具有减少的金属光泽感或类似的色调,并且避免了金属基材凝聚,并且还保持了令人满意的耐湿性、粘附性、耐候性以及其它类似的物理涂膜性质。

[0072] 以下,用溶胶-凝胶方法形成由氧化硅构成的金属氧化物干涉层,这在下文中将通过实例的方式具体描述。

[0073] 首先,将金属基材分散在如下面在第 1) 项中例示的水溶性溶剂中,并将钼酸、磷酸或其缩合物或盐,或充氧水加入其中并将其搅拌 / 混合在一起,以在金属基材上设置下方中间层。随后,将含有如下面在第 2) 项中例示的硅化合物和水的溶液,以及如下面在第 3) 项中所例示的碱性或酸性催化剂加入其中,并进一步搅拌 / 混合在一起,并且可以提供由氧化硅形成的金属氧化物干涉层以覆盖金属基材。

[0074] 1) 水溶性溶剂的实例

[0075] 甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、叔丁醇、正丁醇、异丁醇、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、丙二醇单丁基醚、二丙二醇单甲基醚、丙二醇单丙基醚、丙酮等。

[0076] 2) 硅化合物的实例

[0077] 甲基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四异丙氧基硅烷等,及其缩合物, γ -氨丙基三乙氧基硅烷、N-2-氨乙基-3-氨丙基三乙氧基硅烷、N-2-氨乙基-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷等。

[0078] 催化剂的实例

[0079] 氨水、乙二胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、三乙胺、哌嗪、氢氧化钠以及其它类似的碱性催化剂,或者磷酸、盐酸、硫酸、硝酸、膦酸、辛基膦酸(octane phosphonic acid)及其它类似酸性催化剂。

[0080] 金属氧化物干涉层优选具有在 30-110nm 的范围内的光学厚度。这里,“光学厚度”表示“几何学厚度”与“金属氧化物干涉层的折射率”的乘积,即,“几何学厚度”乘以“金属氧化物干涉层的折射率”。这种光学厚度更优选为 70-100nm。

[0081] 光学厚度小于 30nm 的金属氧化物干涉层导致在可见光区域不足的光吸收,并且光学厚度超过 110nm 的金属氧化物干涉层也是如此,并且在两种情况下都难以呈现黑色或深色。当金属氧化物干涉层由氧化硅形成时,因为氧化硅具有 1.45 的折射率,所以其优选的几何学厚度将在 48-69nm 的范围内。

[0082] 注意可以通过用透射电子显微镜或扫描电子显微镜观察金属氧化物干涉层的横截面获得其几何厚度。

[0083] 金属粒子

[0084] 本发明的红外线反射颜料具有以上具有部分覆盖有金属粒子的表面的金属氧化物干涉层。重要的是,金属粒子部分地覆盖金属氧化物干涉层的表面,换言之,金属粒子仅覆盖金属氧化物干涉层的表面的一部分,并且金属粒子完全覆盖金属氧化物干涉层的表面实现不了本发明的效果。据认为,这是因为当入射在红外线反射颜料上并在金属氧化物干涉层的表面上反射的光与入射在红外线反射颜料上并在金属粒子的表面上反射的光相互干涉,从而开始展现出黑色或深色的视觉效果。相反,如果金属氧化物干涉层具有由金属粒子完全覆盖的表面,则仅获得金属粒子反射红外线辐射的功能并且不再展现出黑色或深色的视觉效果。

[0085] 作为举例,这些金属粒子由 Al、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Sn、Pt、Au 等的元素构成。这些中,Ag、Cu、Ni、Sn 是适宜的,并且其中,Ag 是最优选的,因为它具有高的反射红外线辐射的能力。

[0086] 这样的金属粒子尽管可以适宜地通过以下方法涂敷:将其表面被金属氧化物干涉层覆盖的金属基材分散在金属盐溶液中,并向其中加入还原剂以在金属氧化物干涉层的表面上沉淀金属粒子,即通过无电镀敷进行,也可以通过真空蒸镀或类似的 PVD 形成金属粒子。

[0087] 这里,可以用包含以下作为实例指出的化合物的特定试剂进行无电镀敷:

[0088] 1) 金属盐溶液

[0089] 包含例如 Al、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Sn、Pt、Au 中的任何一种的水溶性金属盐。在这个实例中,水溶性金属盐为例如硝酸盐、亚硝酸盐、硫酸盐、草酸盐、碳酸盐、氯化物、乙酸盐、乳酸盐、氨基磺酸盐、氟化物、碘化物、氰化物等。

[0090] 2) 还原剂

[0091] 次磷酸、甲醛、氢化硼、二甲胺基硼烷、三甲胺基硼烷、胼、葡萄糖、酒石酸及其碱金属盐,等等。

[0092] 3) 络合剂

[0093] 琥珀酸及其它类似的羧酸、柠檬酸、酒石酸及其它类似的含氧羧酸、甘氨酸、EDTA(乙二胺四乙酸)、氨基乙酸以及其它类似的有机酸,以及这些酸的碱金属盐、铵盐等。

[0094] 具体地可以用如下方法进行无电镀敷:首先,将具有覆盖有金属氧化物干涉层的表面的金属基材分散在水、醇、二醇醚或类似的水溶性溶剂中,并将含有硝酸银、硫酸镍或类似的金属盐(参见上面的第1)项)和络合剂如柠檬酸(参见上面的第3)项)的水溶液加入其中,并当保持 20°C -90°C 的温度的同时保持分散状态,并加入甲醛或类似的还原剂(参见上面的第2)项)以在金属氧化物干涉层的表面上部分地沉淀金属粒子以获得本发明的红外线反射颜料。

[0095] 如上所述,本发明的金属粒子被提供用于覆盖金属氧化物干涉层的表面的一部分。换言之,存在未被金属粒子覆盖的部分。

[0096] 金属粒子优选具有在 10-50nm,更优选 20-40nm 的范围内的平均粒子尺寸。具有大于或小于这个范围的平均粒子尺寸的金属粒子导致在可见光区域的光吸收不足并且不再能够呈现黑色或深色。优选地,金属氧化物干涉层具有间隔为 10nm 以下的金属粒子的表面。间隔大于 10nm 距离的金属粒子导致在可见光区域的光吸收不足并且不再能够呈现黑色或深色。

[0097] 注意这种金属粒子的平均粒子尺寸可以通过用透射电子显微镜 (TEM) 观察截面中的金属粒子确认。优选地,在横截面中的观察通过经过 FIB(聚焦离子束)处理的红外线反射颜料的截面进行,并且优选地,观察多个并且获得它们的平均值(100 个以上样品的平均值)。

[0098] 处于最优选方式的本发明的红外线反射颜料可以是带有金属氧化物干涉层和金属粒子的红外线反射颜料,所述金属氧化物干涉层具有在 30-110nm 的范围内的光学厚度,而所述金属粒子具有在 10-50nm 的范围内的平均粒子尺寸。这样的结构使得能够最适宜地确立黑色或深色外观和红外线反射这两者。

[0099] 应注意到,适宜地,这样的金属粒子的含量为 5-50 质量份 /100 质量份的金属基材。5 质量份以下的金属粒子可能使得提供黑色或深色变得困难,而多于 50 质量份的金属粒子也可以是这样。更优选,金属粒子的含量为 7-20 质量份。

[0100] 金属中间层

[0101] 本发明的红外线反射颜料可以具有设置金属氧化物干涉层上并且具有部分地用金属粒子覆盖的表面的金属中间层。换言之,金属中间层可以被引入在金属氧化物干涉层与金属粒子之间并且这种金属中间层不脱离本发明范围。

[0102] 这种金属中间层允许通过无电镀敷形成的金属粒子带有这样的出色效果:可以控制它们的粒子尺寸和分布。金属中间层可以是 Sn、Pd、Pt、Au 或类似的金属或其化合物。

[0103] 尽管金属中间层可以例如通过以下方法形成:在溶胶-凝胶方法中水解金属醇盐以使其沉淀;将碱加入到金属盐溶液中,用于中和以及沉淀;等,该层也可以用不同的方法形成。当使用溶胶-凝胶方法时,可以采用与上述用于金属氧化物干涉层的条件类似的条件。

[0104] 注意当通过无电电镀提供金属粒子时,优选的是,金属中间层通过使用含有充当金属中间层的金属的水溶性金属盐而形成。

[0105] 此外,可以用例如四乙氧基锡的金属醇盐进行水解和沉淀,并且优选可以使用具有分散于其中的金属醇盐的胶体溶液。此外,可以用例如氨水、乙二胺、单乙醇胺、二乙醇胺、胍、尿素等的催化剂水解金属醇盐。

[0106] 此外,可以用例如氯化锡、氟化锡等的金属盐进行中和以及沉淀。此外,金属盐的中和剂可以是例如氨水、氢氧化钠、单乙醇胺、二乙醇胺等。此外,反应溶剂可以是例如水、乙醇、异丙醇、甲基丙二醇、丁基溶纤剂等。

[0107] 当通过使用水溶性金属盐的无电镀敷形成本发明的金属粒子时,可以以用作无电镀敷的预处理的方法提供金属中间层。用于无电镀敷的预处理典型地包含催化剂(或催化)-促进剂(或促进)方法和光敏-活化方法,并且可以使用这些方法中的任意一种。备选地,可以单独使用催化剂或敏化。

[0108] 按如下所述进行催化剂-促进剂方法:使用含有 Sn 并含有 Pd、Pt 和 Au 中的任一种的混合溶液作为催化剂,并将形成有金属氧化物干涉层的金属颜料浸入催化剂中以在金属颜料的表面上吸附 Pd、Pt 和 Au 的任一种以及 Sn 的配位化合物,并且随后,使用硫酸、盐酸或类似的酸溶液或氢氧化钠、氨或类似的碱溶液作为促进剂并将金属颜料浸入其中,从而将 Sn 移除以活化 Pd、Pt 和 Au 的任一种。

[0109] 如下所述进行敏化-活化方法:使用 Sn 溶液作为敏化液并将形成有金属氧化物干

涉层的金属基材浸入其中以将 Sn 吸附至金属基材的表面,并且随后,使用含有 Pd、Pt、Au 中的任一种的溶液作为活化液,以使得在金属基材的表面上携带 Pd、Pt、Au 的任一种。

[0110] 如下进行敏化方法:使用 Sn 溶液作为敏化液,并将形成有金属氧化物干涉层的金属颜料浸入其中以将 Sn 吸附至金属基材的表面,以在金属基材的表面上携带 Sn。

[0111] 金属中间层可以以用作无电镀敷的预处理的方法,由包含 Sn、Pd、Pt、Au 中的任意一种的水溶性金属盐形式的金属源获得。更具体地,金属盐可以是例如氯化锡、草酸锡、硫酸锡、溴化锡、乙酸锡、氟硼酸锡、氟化锡、锡酸钠、锡酸钾、甲磺酸锡、硫化锡、氟硅酸锡、氯化钡、乙酸钡、溴化钡、氢氧化钡、硝酸钡、氧化钡、硫酸钡、溴化金、氯化金、氯化铂、氧化铂等。

[0112] 上述方法允许被携带的 Sn、Pd、Pt、Au 或类似的催化剂层作为本发明的金属中间层。随后,金属中间层可以具有经无电镀敷而在其上具有金属粒子的表面。当将具有金属中间层的金属基材浸入无电镀敷溶液中时,金属中间层的催化活性可以将镀敷液中的还原剂在金属中间层的表面上被氧化,当电子流出(discharge)并将无电镀敷溶液中的金属离子还原时,金属沉淀在金属中间层的表面上,并且从而生成了金属粒子。

[0113] 在本发明中,金属中间层优选具有等于或小于 30nm 的厚度。这使得所得到的红外线反射颜料具有更好的黑色或深色外观和更好的红外线反射性能。更优选地,金属中间层具有 0.1-10nm 的范围内的厚度。金属中间层的厚度可以例如作为金属氧化物干涉层与金属粒子之间形成的金属层,通过用透射电子显微镜(TEM)在大约 3 百万倍的高倍放大下观察而确认。此外,还可以使用局部能量分散 X 射线光谱(局部 EDS)确认元素的存在。典型地通过形成连续层的聚集体中的粒子形成金属中间层。

[0114] 注意可以将金属中间层均匀地或不均匀地沉淀在金属氧化物干涉层的表面上。此外,例如即使沉淀的金属中间层厚度太小而无法用 TEM 观察,也可以致密且均匀地沉淀金属粒子。

[0115] 最外覆盖层

[0116] 本发明的红外线反射颜料可以被构造成至少在金属粒子上具有最外覆盖层。这里,表述“至少在金属粒子上”意指最外覆盖层可以覆盖金属粒子并且还可以覆盖金属氧化物干涉层(或者金属中间层,如果形成了金属中间层的情况下)。因此,当提供最外覆盖层时,可以以这样的方式提供本发明的红外线反射颜料:最外覆盖层覆盖红外线反射颜料的整个表面。

[0117] 最外覆盖层可以由树脂形成或由金属氧化物形成。此外,它可以由偶联剂形成。以下,将更具体地描述最外覆盖层的材料。

[0118] 1) 由树脂形成的最外覆盖层

[0119] 由树脂形成的最外覆盖层使得其中混有红外线反射颜料的涂膜在耐湿性、耐水性、耐候性等方面得到改善,并且因此获得更高的性能。此外,树脂的最外覆盖层可以固定沉淀在金属氧化物干涉层上的金属粒子,并且从而使得可以进行搅拌和捏合,而不会将金属粒子剥离掉并因此损害提供黑色或深色外观等的性能。

[0120] 尽管树脂最外覆盖层可以用任何方法形成,但是它可以例如如下这样提供:将表面上带有金属粒子的红外线反射颜料(1-30 质量份)分散在非极性溶剂中(100 质量份),并将单体和聚合物引发剂加入其中,并在大约 60-150°C 将它们一起搅拌 1 小时以上,

同时将它加热,以使得带有聚合的单体的树脂作为最外覆盖层沉淀在红外线反射颜料的表面上。

[0121] 适宜地以相对于 100 质量份的红外线反射颜料(带有由此携带的金属粒子)1-30 质量份,优选 3-20 质量份的量的树脂覆盖红外线反射颜料。覆盖红外线反射颜料的树脂的量太小,则无法充分地固定金属粒子,反之覆盖红外线反射颜料的树脂的量太大,则可能导致倾向于提供在外观、光泽等方面减弱的涂膜。

[0122] 下面通过实施例的方式给出多种用于形成最外覆盖层的材料。

[0123] 非极性溶剂的实例

[0124] 矿物精、溶剂石脑油、石蜡系溶剂、异链烷烃系溶剂、苯、甲苯、二甲苯等。

[0125] 单体的实例

[0126] 尽管单体可以是作为具有可聚合双键的化合物的任意单体,但是具有两个以上可聚合物双键的化合物、同时具有官能团和可聚合双键的化合物、具有烷基、苯核等的可聚合化合物也可以一起使用,以按照所需调节树脂的粘度、硬度、交联密度等。

[0127] 具有两个以上可聚合物双键的化合物的实例

[0128] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、四羟甲基丙烷三丙烯酸酯、四羟甲基丙烷四丙烯酸酯、四羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、四羟甲基丙烷四甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二(三羟甲基)丙烷四丙烯酸酯、二乙烯基苯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯等。

[0129] 具有官能团的可聚合化合物的实例

[0130] 丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、巴豆酸、衣康酸、富马酸、过磷酸 2-甲基丙烯酰基乙酯、甲基丙烯酸 2-二甲基氨基乙酯、丙烯酸 2-二乙基氨基乙酯、缩水甘油基甲基丙烯酸酯苯乙烯、过磷酸二-2-甲基丙烯酰氧基乙酯、过磷酸三-2-甲基丙烯酰氧基乙酯、丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-羟丁酯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸月桂酯、二丁基膦酰基琥珀酸二烯丙酯、环氧化大豆油、环氧化聚丁二烯等。

[0131] 具有烷基、苯核等的可聚合化合物的实例

[0132] 丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂醇酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸 2-甲氧基乙酯、苯基乙烯基酮、苯基乙烯基醚、二乙烯基苯一氧化物苯氧基乙基丙烯酸酯(divinylbenzene monoxide phenoxy ethyl acrylate)、苯氧基-聚乙二醇丙烯酸酯(phenoxy-polyethylene glycol acrylate)、丙烯酸 2-羟基-3-苯氧基丙酯、邻苯二甲酸 2-丙烯酰氧基乙基-2-羟乙酯、六氢化邻苯二甲酸 2-丙烯酰氧基乙酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、聚丁二烯、亚麻籽油、大豆油、环己烯乙烯基一氧化物(cyclohexene vinyl monoxide)等。

[0133] 聚合引发剂的实例

[0134] 过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化异丁基、过氧化甲基乙基酮以及其它类似过氧化物,以及偶氮二异丁腈和其它类似的偶氮化合物,等等。

[0135] 2) 金属氧化物的最外覆盖层

[0136] 本发明的红外线反射颜料具有设置于金属粒子上并由含有选自铝、硅、铈等的至少一种元素的金属氧化物形成的最外覆盖层,这使得其中混有本发明的红外线反射颜料

的涂膜具有更好的耐湿性、耐水性、耐候性等,并且从而获得更好的性能。此外,如此用金属氧化物的覆盖可以使金属粒子被固定,并且从而使得可以进行搅拌和捏合,而不剥离掉金属粒子并因此减弱提供黑色或深色外观等的能力。

[0137] 尽管这种金属氧化物的最外覆盖层可以用任何方法提供,但它可以适当地例如以如下的溶胶-凝胶方法提供:将表面上带有金属粒子的红外线反射颜料(1-30 质量份)分散在亲水性溶剂(100 质量份)中并将含有铝、硅、铈等的金属醇盐、水解催化剂和水加入其中以水解并缩合金属醇盐,从而生成氧化物粒子并使其沉淀在红外线反射颜料的表面上(即,在金属粒子上)以沉积层。

[0138] 此外,作为另一种方法,优选的是将表面上带有金属粒子的红外线反射颜料加入到具有溶解在其中的硝酸铝、乙酸铈、硝酸铈等的溶液中,并将胺、三乙醇胺或类似的中和剂加入其中,并在加热下将其搅拌或捏合。

[0139] 金属氧化物的这种最外覆盖层适宜地具有 1-50nm, 优选 5-20nm 的厚度。如果该层的厚度太小,则不能有效地固定金属粒子,然而如果该层的厚度太大,则显示出提供在外观、光泽等上劣化的涂膜的倾向。

[0140] 下面通过实例的方式指出用于形成最外覆盖层的多种材料。

[0141] 亲水性溶剂的实例

[0142] 甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、叔丁醇、正丁醇、异丁醇、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、丙二醇单丁基醚、二丙二醇单甲基醚、丙二醇单丙基醚、丙酮等。

[0143] 金属醇盐的实例

[0144] 四乙氧基硅烷及其缩合物、四异丙氧基硅烷、三异丙氧基铝、四乙氧基铈等。

[0145] 水解催化剂的实例

[0146] 氨、三乙胺、哌嗪、三乙醇胺、单乙醇胺、二甲基氨基乙醇、乙二胺、磷酸、硝酸、乙酸等。

[0147] 3) 由偶联剂形成的最外覆盖层

[0148] 本发明的红外线反射颜料带有由含有硅和 / 或钛的偶联剂形成的设置于金属粒子上的最外覆盖层,其使得其中混有所述红外线反射颜料的涂膜具有更好的性能(粘合剂、耐湿性、耐水性、耐候性等)。尽管可以用任何方法提供由偶联剂形成的最外覆盖层,但是其可以通过例如如下方法形成:例如,将表面上带有金属粒子的红外线反射颜料分散在亲水溶剂中并将偶联剂和水加入其中;将红外线反射颜料与溶剂、水以及偶联剂混合并捏合搅拌在一起;等等。

[0149] 适宜地以相对于 100 质量份的红外线反射颜料(带有由此携带的金属粒子)0.1-5 质量份, 优选 0.3-2 质量份的量加入偶联剂。如果加入偶联剂的量太小,则不能获得涂膜性能充分有效地改善,然而如果加入偶联剂的量太大,则可能显示出红外线反射颜料随时间聚集的倾向,提供在外观、光泽上劣化的涂膜等。

[0150] 以下以例示的方式指出用于形成最外覆盖层的多种偶联剂。

[0151] 钛酸盐偶联剂的实例

[0152] 四丁氧基钛、四异丙氧基钛、四乙氧基钛、四(2-乙基己氧基)钛及其缩合物、四硬脂氧基钛、二异丙氧基双(乙酰丙酮)钛、二丁氧基双(三乙醇胺化)钛、二羟基双(乳酸)钛、三(N-氨乙基氨乙基)钛酸异丙酯、三(焦磷酸二辛酯)钛酸异丙酯,等等。

[0153] 硅烷偶联剂的实例

[0154] 甲基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基二乙氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、癸基三乙氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、壬基苯基三乙氧基硅烷、六甲基二硅氮烷、N,0-双(三甲基甲硅烷基)乙酰胺、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、N-2-氨乙基-3-氨丙基三乙氧基硅烷、N-2-氨乙基-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷,等等。

[0155] 红外线反射颜料的特性等

[0156] 本发明的红外线反射颜料和黑色涂布物具有以下特性：

[0157] 更具体地,本发明的红外线反射颜料具有光学干涉作用和/或来源于颜料自身的结构的干涉色,并且颜料的粒子自身显现黑色或深色并且从而含有该颜料的涂膜呈现黑色或深色的外观,或者颜料的粒子聚集并且它们的补色效果使得含有该颜料的涂膜呈现黑色或深色的外观。

[0158] 在表面上具有含有如上所述的这种红外线反射颜料的涂膜的本发明的黑色涂布物在以下条件下可以具有以下特性:更具体地,当将含有10质量份的红外线反射颜料和100质量份的树脂粘合剂的着色组合物以 $50\mu\text{m}$ 的厚度涂敷在物体上以获得黑色涂布物时,作为用色差计所测得的,黑色涂布物特征地具有等于或小于20的明度值(或 L^* 值)和等于或小于5的色饱和度值(或 C^* 值),并且对波长为1600nm的红外线的反射率相对于对波长为600nm的可见光的反射率之比等于或大于2.5。

[0159] 通常,干涉层(其对应于本发明的金属氧化物干涉层)具有的厚度(几何学厚度, dnm)和折射率(n),并提供具有处于由以下表达式表示的关系的波长(λ nm)的干涉色:

$$[0160] \quad 2nd = (2m+1) \lambda / 2,$$

[0161] 其中m表示等于或大于零的整数,并且使得 $m = 0$ 且 $350 \leq \lambda \leq 380$ 的范围,即, $87.5 \leq nd \leq 95$ 的范围允许本发明的红外线反射颜料通过光学干涉作用呈现黑色,其中nd表示光学厚度。该范围对应于金属氧化物干涉层的0次干涉色的显色波长范围与其1次干涉色的显色波长范围之间的间隙,并且从而不同次数的干涉光之间没有重叠,并且从而确信可以提供黑色。

[0162] 此外,如果光学厚度不落入在 $87.5 \leq nd \leq 95$ 之内,则因为具有干涉色的红外线反射颜料的单个粒子具有补色效果,获得呈现黑色或深色、具有等于或小于10的色饱和度(C^* 值)的红外线反射颜料。

[0163] 因此,虽然优选本发明的红外线反射颜料自身呈现黑色,但是也可以使用具有在颜色上彼此互为补色的关系的两种以上类型的红外线反射颜料以呈现黑色外观。例如,根据本发明构成的具有混合在一起的呈现棕色的颜料粒子与呈现深蓝色的颜料粒子的红外线反射颜料可以提供一组呈现具有等于或小于5的色饱和度(C^* 值)的黑色的颜料。然而,应该注意的是,为提供带有等于或小于20的明度(L^* 值)的颜料,优选的是金属氧化物干涉层具有70-100nm的光学厚度(nd)。

[0164] 需要的是,本发明的红外线反射颜料或黑色涂布物具有如用色差计所测得的等于或小于20的明度(L^* 值)以及等于或小于5的色饱和度(C^* 值)。具有超出这些范围的明度(L^* 值)或色饱和度(C^* 值)的颜料不能呈现黑色外观,并且不能获得所希望的黑色涂

布物。注意明度和色饱和度可以具有任意下限。然而,鉴于测量仪器的检测精度,明度具有 0.1 以上的下限并且色饱和度具有 0.1 以上的下限。理所当然的是也可以调整以上条件来获得深色。

[0165] 注意色差计是指扩散照明垂直受光系统的色彩色差计,并且具体地,其实例为可得自 Konica Minolta Sensing, Inc. 的色彩色差计 CR-400™ 或 CR-300™。此外,明度 (L* 值) 表示在 1976 年由国际照明委员会 (Commission Internationale de l'Éclairage) 标准化的并且也由 JIS Z8729 标准化的 L*a*b* 颜色系统中的明度。此外,色饱和度 (C* 值) 是通过以下表达式由 L*a*b* 颜色系统中的色度 a* 值和 b* 值计算出的色饱和度指标:

$$[0166] \quad C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

[0167] 注意当测量这种明度和色饱和度时,着色组合物具有将在下文中在描述用于测定反射率比的条件下将详细描述如下组成和其它特定条件。

[0168] 优选地,本发明的红外线反射颜料(或黑色涂布物)对波长为 1600nm 的红外线的反射率相对于对波长为 600nm 的可见光线的反射率之比等于或大于 2.5。在这里,可以用多功能分光光度计测量对波长为 1600nm 的红外线的反射率和对波长为 600nm 的可见光线的反射率。当该比例小于 2.5 时,不能获得足够的热绝缘性质。该比例的上限不局限于任何特定值。然而,鉴于测量仪器的检测精度,它为 20 以下。

[0169] 当使用多功能分光光度计时,可以用以下方法测量对波长为 1600nm 的红外线的反射率相对于对波长为 600nm 的可见光线的反射率之比。

[0170] 1) 制备着色组合物

[0171] 相对于 10 质量份的本发明的红外线反射颜料,将 100 质量份的可得自 NIPPONPAINT Co., Ltd. 的商品名为 Nippe Acryl Autoclear™ 的低温 (cold) 干燥丙烯酸树脂粘合剂作为树脂粘合剂加入,并将它们搅拌,从而均匀地混合在一起以制备着色组合物。

[0172] 2) 制备黑色涂布物(或涂料)

[0173] 使用 225 μm (9 密耳) 刮刀将在上面的第 1) 项中获得的着色组合物涂敷至物体上,所述物体为铜版纸,以提供黑色涂布物(或涂膜)(在这种情况下,当不能将基底或铜版纸充分地隐蔽时,在上面的第 1) 项中将红外线反射颜料以增加的量混入以制备完全隐蔽基底的黑色涂布物)。

[0174] 3) 分光光度分布的测定

[0175] 用由 JASCO Corporation 制造的紫外可见近红外分光光度计 V-570™ 在反射测量模式下测定由如上所述在第 2) 项中获得的黑色涂布物(或涂膜)反射的光在分光光度测定中的分布。获得分光光度曲线并且在曲线上读出在 600nm 和 1600nm 的波长下的反射率,并计算对波长为 1600nm 的红外线的反射率和对波长为 600nm 的可见光线的反射率之比。

实施例

[0176] 以下将参考实施例更具体地描述本发明。然而本发明不限于这些实施例。

[0177] 本发明的实施例 1

[0178] 准备含有 30 质量%过氧化氢的 3g 充氧水,并将 0.3g 的粉末状金属钼逐渐地加入其中,并从而发生反应以获得溶液,再将所述溶液溶解在 500g 的异丙醇(以下记作“IPA”)中。

[0179] 随后,将 40g 的可商购糊状铝颜料(由 Toyo Aluminium K.K. 制造,商品名为 5422NSTM- 固体含量(薄片状铝):75 质量%,平均粒子尺寸:19 μ m,以及平均厚度:1 μ m(即,30g 的薄片状铝))作为金属基材加入到 IPA 溶液中,并在 75 $^{\circ}$ C 下将它们在一起搅拌并混合 1 小时以获得浆液从而形成在表面上带有氧化钼下方中间层的金属基材或薄片状铝。

[0180] 之后,将氨水和 80g 的水加入至浆液中,以将该浆液的 pH 值调节为 10.0。将溶解在 40g 的 IPA 中的 16g 的四乙氧基硅烷逐渐滴入调节过 pH 的浆液中,并在 75 $^{\circ}$ C 下将它们在一起再搅拌混合 2 小时。随后,将该浆液过滤以使固液分离,从而提供在金属基材(更具体地,下方中间层)的表面上设置非晶态氧化硅层形式的金属氧化物干涉层的金属基材(以下为了方便起见,该中间产品将被称作“氧化硅覆盖的金属基材”)。

[0181] 随后,将 10g 的这样获得的氧化硅覆盖的金属基材加入至含有 40g 氯化锡和 2g 盐酸的 300g 水溶液中,并在 30 $^{\circ}$ C 在其中分散 1 小时,并且之后再次进行固液分离并也将其用水洗涤,以用锡的金属中间层覆盖所述氧化硅覆盖的金属基材的表面(以下为了方便起见,该中间产品将被称作“金属中间层覆盖的金属基材”)。

[0182] 随后,将由此获得的金属中间层覆盖的金属基材分散在含有 3g 硝酸银、2g 甲醛和 10g 氨水的 800g 无电镀银液中并在 30 $^{\circ}$ C 保持 1 小时,以获得银金属粒子部分覆盖所述金属中间层的表面的产品(以下为了方便起见,该中间产品将被称作“金属粒子覆盖的金属基材”)。

[0183] 随后,对由此获得的所述金属粒子覆盖的金属基材进行固液分离并将其干燥以获得本发明的红外线反射颜料。用透射电子显微镜观察红外线反射颜料的金属氧化物干涉层和金属粒子。金属氧化物干涉层具有 64nm 的几何学厚度 d。氧化硅具有 1.45 的折射率,并且由此计算金属氧化物干涉层的光学厚度为 93nm。金属粒子具有 20nm 的平均粒子尺寸,并且已经确认它们部分地覆盖了金属氧化物干涉层的表面(更确切地说,金属中间层)。

[0184] 接下来,准备铜版纸作为所要涂布的物体,并将如上所述获得的含有红外线反射颜料的着色组合物涂敷在其上以获得黑色涂布物,并且从而实行了本发明的红外线反射方法。

[0185] 该着色组合物具有如下组成:相对于 10 质量份的红外线反射颜料,100 质量份的以商品名 Nippe Acryl AutoclearTM 得自 NIPPONPAINT Co.,Ltd. 的低温干燥丙烯酸树脂作为树脂粘合剂,并将该着色组合物涂敷至上述物体以具有 50 μ m 的厚度。

[0186] 这样就获得了黑色涂布物,并用上述方法分别获得其明度(L*值)、色饱和度(C*值)以及关于由其反射的光的分光光度曲线(参见图 1)的对波长为 1600nm 的红外线的反射率与对波长为 600nm 的可见光线的反射率之比,并且获得如下结果:注意图 1 具有表示反射率(%R)的纵坐标轴和表示波长(nm)的横坐标轴,并且表示本发明的实施例 1,与比较例 2 比较,在红外线区域(波长:1000nm 以上)的反射率显著地增加。

[0187] 明度(L*值):16

[0188] 色饱和度(C*值):4.2

[0189] 对波长为 1600nm 的红外线的反射率与对波长为 600nm 的可见光线的反射率之比:3.4

[0190] 如从以上结果显而易见的是,黑色涂布物呈现黑色外观并且还有效地反射红外线

辐射。

[0191] 本发明的实施例 2

[0192] 根据本发明,除了以 17g 的量加入四乙氧基硅烷以外,在与本发明的实施例 1 相同的条件下获得红外线反射颜料。将该红外线反射颜料称作“红外线反射颜料 A”。

[0193] 此外,根据本发明,除了以 14g 的量加入四乙氧基硅烷以外,在与本发明的实施例 1 相同的条件下获得红外线反射颜料。该红外线反射颜料被称作“红外线反射颜料 B”。

[0194] 除了将红外线反射颜料 A 与 B 以 1 : 1 的质量比混合在一起以外,与本发明的实施例 1 中所做类似地获得黑色涂布物,并获得其明度 (L* 值)、色饱和度 (C* 值) 以及对波长为 1600nm 的红外线的反射率与对波长为 600nm 的可见光线的反射率之比。获得如下结果:

[0195] 明度 (L* 值) :17

[0196] 色饱和度 (C* 值) :4.5

[0197] 对波长为 1600nm 的红外线的反射率与对波长为 600nm 的可见光线的反射率之比 : 3.3

[0198] 如从以上结果显而易见的是,该黑色涂布物,与本发明的实施例 1 一样,呈现黑色外观并且还有效地反射红外线。

[0199] 注意,用透射电子显微镜分别对红外线反射颜料 A 和 B 各自的金属氧化物干涉层和金属粒子测量厚度和平均粒子尺寸,并获得以下结果。

[0200] 红外线反射颜料 A

[0201] 金属氧化物干涉层的几何厚度 :68nm (光学厚度 :99nm)

[0202] 金属粒子的平均粒子尺寸 :20nm

[0203] 红外线反射颜料 B

[0204] 金属氧化物干涉层的几何厚度 :56nm (光学厚度 :81nm)

[0205] 金属粒子的平均粒子尺寸 :20nm

[0206] 本发明的实施例 3

[0207] 准备含有 30 质量%过氧化氢的 3g 充氧水,并将 0.3g 的粉末状金属钼逐渐地加入其中,并从而发生反应以获得溶液,再将所述溶液溶解在 500g 的 IPA 中。

[0208] 随后,将 40g 与本发明的实施例 1 中所使用的相同的商购糊状铝颜料作为金属基材 (即,30g 的薄片状铝) 加入 IPA 溶液中,并在 75°C,将其在一起搅拌并混合 1 小时,以获得浆液,从而形成在其表面上带有氧化钼下方中间层的金属基材或薄片状铝。

[0209] 接下来,将 3g 的二丁氧基双 (三乙醇胺化) 钛和 10g 的水加入到该浆液中,并将它们在 50°C 搅拌 30 分钟。随后,将溶解在 40g 的 IPA 中的 21g 的四异丙氧基钛逐渐滴加至浆液中,并在 75°C 将它们在一起再搅拌混合 2 小时。随后,将该浆液过滤以使固液分离,从而提供在金属基材 (或下方中间层) 的表面上具有非晶态氧化钛层形式的金属氧化物干涉层的金属基材 (以下为了方便起见,该中间产品将被称作“氧化钛覆盖的金属基材”)。

[0210] 随后,将 10g 由此获得的所述氧化钛覆盖的金属基材加入至含有 40g 氯化锡和 2g 盐酸的 300g 水溶液中,并在 30°C 在其中分散 1 小时,并且之后再次进行固液分离也将其用水洗涤,以用锡的金属中间层覆盖所述氧化钛覆盖的金属基材表面 (以下为了方便起见,该中间产品将被称作“金属中间层覆盖的金属基材”)。

[0211] 随后,将由此获得的金属中间层覆盖的金属基材分散在含有 3g 硝酸银、2g 甲醛和 10g 氨水的 800g 无电镀银液中并在 30℃保持 1 小时,以获得银金属粒子部分覆盖金属中间层的表面的产品(以下为了方便起见,该中间产品将被称作“金属粒子覆盖的金属基材”)。

[0212] 随后,对由此获得的金属粒子覆盖的金属基材进行固液分离并将其干燥以获得本发明的红外线反射颜料。用透射电子显微镜观察红外线反射颜料的金属氧化物干涉层和金属粒子。金属氧化物干涉层具有 35nm 的几何学厚度 d 。氧化钛(锐钛矿)具有 2.52 的折射率,并且由此计算金属氧化物干涉层的光学厚度为 88nm。金属粒子具有 30nm 的平均粒子尺寸,并且已经确认它们部分地覆盖了金属氧化物干涉层的表面(更确切地说,金属中间层)。

[0213] 接下来,准备铜版纸作为所要涂布的物体,并将如上所述获得的含有红外线反射颜料的着色组合物涂敷在其上以获得黑色涂布物,并且从而实行了本发明的红外线反射方法。

[0214] 该着色组合物具有以下组成:相对于 10 质量份的红外线反射颜料,100 质量份的得自 NIPPONPAINT Co.,Ltd. 的商品名为 Nippe Acryl Autoclear™ 的低温干燥丙烯酸树脂作为树脂粘合剂,并将该着色组合物涂敷至上述物体以具有 50 μm 的厚度。

[0215] 这样就获得了黑色涂布物,并且用上述方法分别获得其明度(L^* 值)、色饱和度(C^* 值)以及关于由其反射的光的分光光度曲线的对波长为 1600nm 的红外线的反射率与对波长为 600nm 的可见光线的反射率之比,并获得如下结果:

[0216] 明度(L^* 值):15

[0217] 色饱和度(C^* 值):3.5

[0218] 对波长为 1600nm 的红外线的反射率与对波长为 600nm 的可见光线的反射率之比:2.9

[0219] 如从以上结果显而易见的是,该黑色涂布物呈现黑色外观并且还有效地反射红外线辐射。

[0220] 比较例 1

[0221] 准备含有 30 质量%过氧化氢的 3g 充氧水,并将 0.3g 的粉末状金属钼逐渐地加入其中,从而发生反应以获得溶液,再将所述溶液溶解在 500g 的 IPA 中。

[0222] 接下来,代替本发明的实施例 1 的金属基材,将 30g 的可商购的薄片状氧化铝(由 KINSEI MATEC CO.,LTD. 制造,商品名为 YF10050™- 固体含量:100 质量%,平均粒子尺寸:10 μm ,以及平均厚度:1 μm)作为基材加入至上述 IPA 溶液,并在 75℃将其在一起搅拌并混合 1 小时,以获得浆液,从而提供在薄片状氧化铝上的氧化钼层。

[0223] 之后,将氨水和 80g 的水加入至浆液中,以将该浆液的 pH 值调节为 10.0。将溶解在 40g 的 IPA 中的 16g 四乙氧基硅烷逐渐滴入调节过 pH 的浆液中,并在 75℃将它们在一起再搅拌混合 2 小时。随后,为了将该浆液过滤以固液分离,从而提供在薄片状氧化铝(或氧化钼层)的表面上形成对应于本发明的金属氧化物干涉层的无定形氧化硅干涉层的薄片状氧化铝(或氧化钼层)(以下为了方便起见,该中间产品将被称作“氧化硅覆盖的薄片状氧化铝”)。

[0224] 随后,将 10g 由此获得的氧化硅覆盖的薄片状氧化铝加入至含有 40g 氯化锡和 2g 盐酸的 300g 水溶液中,并在 30℃,在其中分散 1 小时,并且之后再次进行固液分离并也将其

用水洗涤,以用对应于本发明的金属中间层的锡层覆盖所述氧化硅覆盖的薄片状氧化铝的表面(以下为了方便起见,该中间产品将被称作“金属中间层覆盖的薄片状氧化铝”)。

[0225] 随后,将由此获得的金属中间层覆盖的薄片状氧化铝分散在含有 3g 硝酸银、2g 甲醛和 10g 氨水的 800g 无电镀银液中并在 30℃ 保持 1 小时,以获得银金属粒子部分覆盖所述金属中间层的表面的产品(以下为了方便起见,该中间产品将被称作“金属粒子覆盖的薄片状氧化铝”)。

[0226] 随后,对由此获得的金属粒子覆盖的薄片状氧化铝进行固液分离,并将其干燥以获得比较例的具有薄片状氧化铝基材的颜料。

[0227] 接下来,除了使用这种颜料以外,与本发明的实施例 1 中所做类似地获得涂布物,并获得其明度(L*值)、色饱和度(C*值)以及关于由其反射的光的分光光度曲线的对波长为 1600nm 的红外线的反射率与对波长为 600nm 的可见光的反射率之比。获得如下结果:

[0228] 明度(L*值):19

[0229] 色饱和度(C*值):1.9

[0230] 对波长为 1600nm 的红外线的反射率与对波长为 600nm 的可见光线的反射率之比:1.2

[0231] 如从以上结果显而易见的是,该涂布物即不呈现充分的黑色外观也不提供充分的红外线反射。从而确认在不使用按照本发明构造的红外线反射颜料的情况下难于同时确立黑色外观和红外线反射。

[0232] 比较例 2

[0233] 除了使用下面指出的配料制备着色组合物(或涂膜)并使用这种着色组合物以外,与本发明的实施例 1 中所做类似地获得黑色涂布物,并获得黑色涂布物的明度(L*值)、色饱和度(C*值)和关于由其反射光的光度曲线的对波长为 1600nm 的红外线的反射率与对波长为 600nm 的可见光线的反射率之比(参见图 1)。获得如下结果:

[0234] 着色组合物

[0235] 铝颜料(由 Toyo Aluminium K.K. 制造,商品名为 5422NS™,在本发明的实施例 1 中用作金属基材):10 质量份

[0236] 炭黑(由 Mitsubishi Chemical Corporation 制造,商品名为 HCF#2650™):1.5 质量份

[0237] 树脂粘合剂(由 NIPPONPAINT Co., Ltd. 制造,商品名为 Nippe Acryl Autoclear™):100 质量份

[0238] 物理性质

[0239] 明度(L*值):16

[0240] 色饱和度(C*值):2.1

[0241] 对波长为 1600nm 的红外线的反射率与对波长为 600nm 的可见光线的反射率之比:1.8

[0242] 从以上结果显而易见的是,虽然该黑色涂布物呈现黑色外观,但是它不能提供红外线反射。从而确认在不使用按照本发明构造的红外线反射颜料的情况下难于同时确立黑色外观和红外线反射。

[0243] 比较例 3

[0244] 除了使用下面指出的配料制备着色组合物（或涂膜）并使用这种着色组合物以外，与本发明的实施例 1 中所做相类似地获得黑色涂布物，并获得黑色涂布物的明度（L* 值），色饱和度（C* 值）和关于由其反射的光的分光光度曲线的对波长为 1600nm 的红外线的反射率与对波长为 600nm 的可见光线的反射率之比。获得如下结果：

[0245] 着色组合物

[0246] 铝颜料（由 Toyo Aluminium K.K. 制造，商品名为 5422NSTM，在本发明的实施例 1 中用作金属基材）：10 质量份

[0247] 炭黑（由 BASF Japan Ltd. 制造，商品名为 Paliogen Black S 0084TM）：1.5 重量份

[0248] 树脂粘合剂（由 NIPPONPAINT Co., Ltd. 制造，商品名为 Nippe Acryl AutoclearTM）：100 质量份

[0249] 物理性质

[0250] 明度（L* 值）：25

[0251] 色饱和度（C* 值）：8.9

[0252] 对波长为 1600nm 的红外线的反射率与对波长为 600nm 的可见光线的反射率之比：1.7

[0253] 从以上结果显而易见的是，虽然该黑色涂布物呈现黑色外观，但是它不能提供红外线反射。从而确认在不使用按照本发明构造的红外线反射颜料的情况下难于同时确立黑色外观和红外线反射。

[0254] 尽管已经在实施方案和实施例中描述了本发明，但是以上实施方案和实施例的构成的适宜组合也是原始所计划的。

[0255] 应该理解本文公开的实施方案和实施例是例示性的并且在任何方面都是非限制性的。本发明的范围由权利要求的措辞所限定，而不是由上面的说明书所限定，并且意欲包括权利要求范围内的任何变更和与权利要求措辞等价的含义。

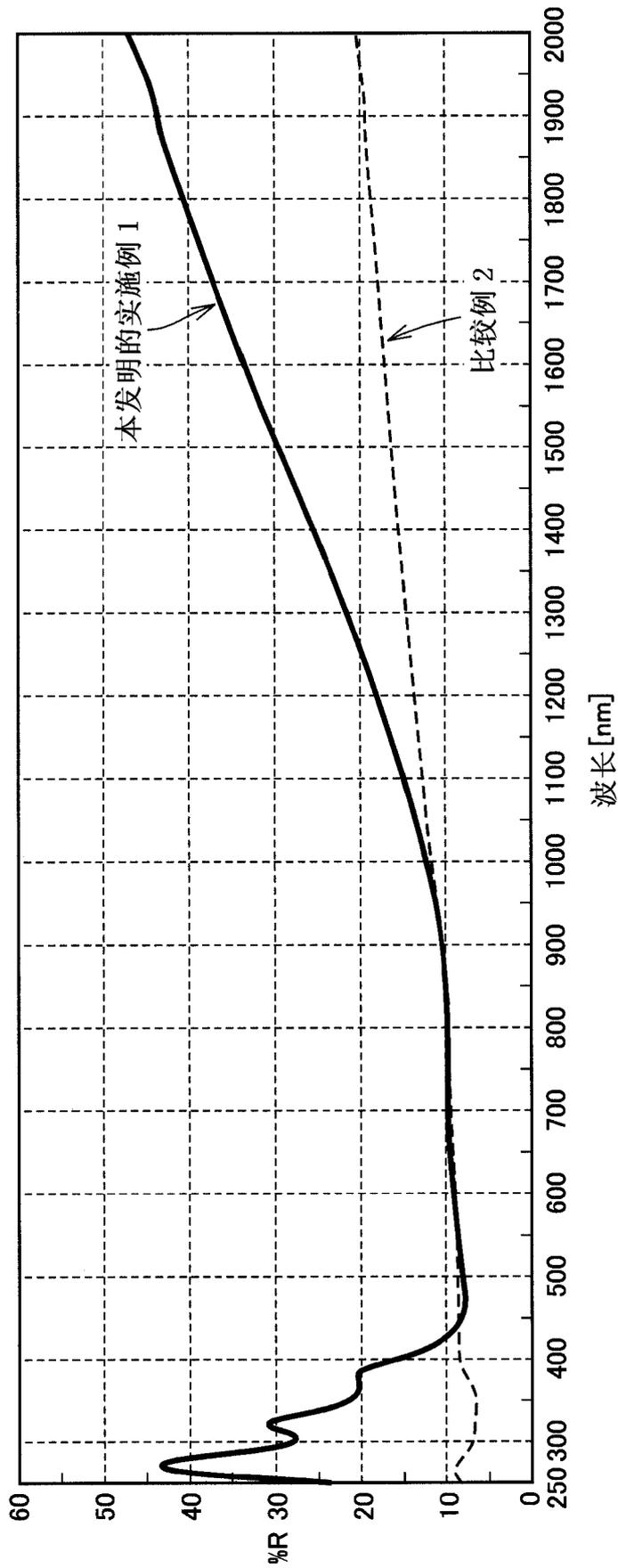


图 1